

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-539103

(P2002-539103A)

(43) 公表日 平成14年11月19日 (2002.11.19)

(51) Int. Cl.	識別記号	FI	キーワード (参考)
C07C 51/286		C07C 51/286	4G089
B01J 8/02		B01J 8/02	D 4G070
8/04	311	8/04	311A 4H006
			311Z 4H039
8/06		8/06	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-604000(P2000-604000)  
 (52) (22) 出願日 平成12年2月28日 (2000.2.28)  
 (53) 優先文提出日 平成13年9月10日 (2001.9.10)  
 (54) 国際出願番号 PCT/EP00/01633  
 (57) 国際公開番号 WO00/52559  
 (57) 国際公開日 平成12年9月14日 (2000.9.14)  
 (31) 優先権主張番号 199 10 508.1  
 (32) 優先日 平成11年3月10日 (1999.3.10)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)  
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), BR, CN, JP, US

(71) 出願人 ビー・エー・エス・エフ アクチエンゲゼルシャフト  
 ドイツ連邦共和国, ルートヴィッヒスハーフェン・カール・ボッシュ・シュトラッセ 28  
 (72) 発明者 ジグネ ウンフェアリヒト  
 ドイツ連邦共和国 マンハイム ガルテンフェルトシュトラッセ 28  
 (72) 発明者 ハイコ アーノルト  
 ドイツ連邦共和国 マンハイム アー 2. 8  
 (74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクロレインをアクリル酸に接触気相酸化する方法

## (57) 【要約】

アクロレインをアクリル酸に接触気相酸化する方法において、反応ガス出発混合物を、アクロレイン含有量が150Nl/l・hで、2つの空間的に連続する反応帯域A、Bに収容された固定床触媒上を流通させ、反応帯域Bは反応帯域Aより高い温度に保持される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクロレイン、分子状酸素および少なくとも1種の不活性ガスを含有し、不活性ガスの容積の少なくとも20%が分子状窒素からなり、および分子状酸素およびアクロレインを $O_2 : C_3H_4O$ のモル比0.5以上で含有する反応ガス出発混合物を、高めた温度で、固定床触媒の活性材料が少なくとも1種のモリブデンおよびバナジウムを含有する複合金属酸化物である固定床触媒の上を、1回の通過でアクロレイン変換率が90モル%以上であり、これと結びついたアクリル酸形成の選択率が90モル%以上であるように通過させる、アクロレインをアクリル酸に接触気相酸化する方法において、

- a) 固定床触媒への反応ガス出発混合物に含まれるアクロレインの負荷量がアクロレイン150Nl/触媒床1・h以上であり、
- b) 固定床触媒が2つの空間的に連続した反応帯域A、B内に配置された触媒床からなり、その際反応帯域Aの温度は230～270℃であり、反応帯域Bの温度は250～300℃であり、同時に反応帯域Aの温度より少なくとも5℃高く、
- c) 反応ガス出発混合物が反応帯域A、Bを、最初にA、次いでBの時間的順序で貫流し、
- d) 反応帯域Aが55～85モル%のアクロレイン変換率にまで広がっていることを特徴とする、アクロレインをアクリル酸に接触気相酸化する方法。

【請求項2】 反応帯域Aが65～80モル%のアクロレイン変換率にまで広がっている、請求項1記載の方法。

【請求項3】 反応帯域Bの温度が反応帯域Aより少なくとも20℃高い請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 反応帯域Aの温度が245～260℃である請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】 反応帯域Bの温度が265～285℃である請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

【請求項6】 1回の通過でのアクロレイン変換率が94モル%以上である請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

【請求項7】 アクリル酸形成の選択率が94モル%以上である請求項1から6までのいずれか1項記載の方法。

【請求項8】 触媒床のクロロレイン負荷量が160Nl/l・h以上である請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

【請求項9】 触媒床のクロロレイン負荷量が170Nl/l・h以上である請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

【請求項10】 少なくとも1種の不活性ガスが分子状窒素40容量%以上からなる請求項1から9までのいずれか1項記載の方法。

【請求項11】 少なくとも1種の不活性ガスが水蒸気を含む請求項1から10までのいずれか1項記載の方法。

【請求項12】 少なくとも1種の不活性ガスがCO<sub>2</sub>、および/またはCOを含む請求項1から11までのいずれか1項記載の方法。

【請求項13】 作業圧力0.5～3バールで実施する請求項1から12までのいずれか1項記載の方法。

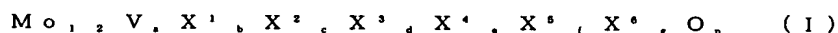
【請求項14】 反応ガス出発混合物中のO<sub>2</sub>：クロロレインのモル比が1～2である請求項1から13までのいずれか1項記載の方法。

【請求項15】 酸素源として空気を併用する請求項1から14までのいずれか1項記載の方法。

【請求項16】 反応ガス出発混合物のクロロレイン含量が3～15容量%である請求項1から15までのいずれか1項記載の方法。

【請求項17】 反応ガス出発混合物のクロロレイン含量が5～8容量%である請求項1から15までのいずれか1項記載の方法。

【請求項18】 固定床触媒の活性材料が、一般式I：



の少なくとも1種の複合金属酸化物であり、式中、

X<sup>1</sup> はW、Nb、Ta、Crおよび/またはCeであり、

X<sup>2</sup> はCu、Ni、Co、Fe、Mnおよび/またはZnであり、

X<sup>3</sup> はSbおよび/またはBiであり、

X<sup>4</sup> は1種以上のアルカリ金属であり、

$X^5$  は1種以上のアルカリ土類金属であり、

$X^6$  はSi、Al、Tiおよび／またはZrであり、

a は1～6であり、

b は0.2～4であり、

c は0.5～18であり、

d は0～40であり、

e は0～2であり、

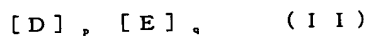
f は0～4であり、

g は0～40であり、

n は式I中の酸素以外の元素の原子価および頻度数により決定される数である、

請求項1から17までのいずれか1項記載の方法。

【請求項19】 固定床触媒の活性材料が、少なくとも1種の一般式II：



の複合金属酸化物であり、変数は以下のものを表し、

Dは $Mo_{0.2} V_{0.8} Z^1_{0.2} Z^2_{0.8} Z^3_{0.2} Z^4_{0.8} Z^5_{0.2} Z^6_{0.8} O_{1.8}$

であり

Eは $Z^7_{0.2} Cu_{0.8} H_{0.2} O_{0.8}$ であり、

$Z^1$  はW、Nb、Ta、Crおよび／またはCeであり、

$Z^2$  はCu、Ni、Co、Fe、Mnおよび／またはZnであり、

$Z^3$  はSbおよび／またはBiであり、

$Z^4$  はLi、Na、K、Rb、Csおよび／またはHであり、

$Z^5$  はMg、Co、Srおよび／またはBaであり、

$Z^6$  はSi、Al、Tiおよび／またはZrであり、

$Z^7$  はMo、W、V、Nbおよび／またはTaであり、

a" は1～8であり、

b" は0.2～5であり、

c" は0～23であり、

d" は0～50であり、

e" は0～2であり、

$f''$  は0～5であり、

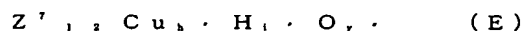
$g''$  は0～50であり、

$h''$  は4～30であり、

$i''$  は0～20であり、および

$x''$ 、 $y''$  は式I I中の酸素以外の元素の原子価および頻度数により決定される数であり、および

$p$ 、 $q$  は0以外の数であり、その比  $p/q$  は160:1～1:1であり、および複合金属酸化物(E)：



を微細に分散した形で別に予め形成し(出発材料1)、引き続き予め形成した固体の出発材料1を、元素Mo、V、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、 $Z^5$  および  $Z^6$  を化学量論D：



で含有する前記元素の供給源の水溶液、水性懸濁液または微細に分散した乾燥混合物(出発材料2)に、所望の量比  $p:q$  で導入し、その際場合により生じる水性混合物を乾燥し、こうして得られた乾燥した前駆材料を、乾燥の前または後に250～600℃の温度で所望の触媒の形状に焼成することにより得られる、請求項1から17までのいずれか1項記載の方法。

【請求項20】 触媒床がリング状の触媒を含有する請求項1から19までのいずれか1項記載の方法。

【請求項21】 触媒床が球状の触媒を含有する請求項1から19までのいずれか1項記載の方法。

【請求項22】 2つの帯域の管束型反応器中で実施する請求項1から21までのいずれか1項記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明はアクロレインをアクリル酸に接触気相酸化する方法に関し、その際アクロレイン、分子状酸素および少なくとも1種の不活性ガスを含有し、不活性ガスの容積の少なくとも20%は分子状窒素からなり、および分子状酸素およびアクロレインを $O_2 : C_3H_4O$ のモル比0.5以上で含有する反応ガス出発混合物を、固定床触媒の活性材料が少なくとも1種のモリブデンおよびバナジウムを含有する複合金属酸化物である固定床触媒の上を、1回の通過でアクロレイン変換率が90モル%以上であり、これと結びついたアクリル酸形成の選択率が90モル%以上であるように通過させる。

## 【0002】

アクロレインからアクリル酸に接触気相酸化する前記方法は、一般に知られており（例えば欧州特許（E P - A）第714700号、欧州特許（E P - A）第700893号およびこれらの刊行物に引用された文献を参照）、特にプロペンから出発する2工程の接触気相酸化によりアクリル酸を製造する際の第二酸化工程として重要である。アクリル酸は、例えば接着剤として適したポリマーを製造するためにそのまままたはアルキルエステルの形で使用される重要なモノマーである。

## 【0003】

アクロレインからアクリル酸への接触固定床気相酸化の目的は、原則として所望の生成物に関するきわめて高い空一時収量を達成することである（連続法の場合は、これは使用される触媒床の時間および単位容積当たりの製造されるアクリル酸のリットル量である）。

## 【0004】

従って反応ガス出発混合物が触媒床を1回通過する間に生じるアクロレイン変換率およびそれと結びついた所望の生成物形成の選択率を著しく劣化させずに、触媒床のアクロレインのきわめて高い負荷量（これは反応ガス混合物の成分として触媒床1リットルを1時間当たり通過する、標準温度および圧力条件下でのアクロレインのリットル量（=N1）、すなわち相当する量のアクロレインが標準

温度および圧力条件下で、すなわち25℃および1バールで占有するリットルでの容積を意味すると理解される)を有して気相酸化を実施することに一般的な関心が存在する。

【0005】

前記の手段は、アクロレインからアクリル酸への気相酸化が一方ではきわめて発熱性であり、他方では多数の起こりうる並行反応および二次反応を伴うという事実により不利な影響を受ける。

【0006】

従って触媒床のアクロレイン負荷量の増加および基本的に一定のアクロレイン変換率の所望の境界条件の手段とともに、増加する局所的な熱の生成により、所望の生成物形成の選択率が減少することが必然的に仮定される。

【0007】

不活性希釈ガスの主成分として窒素を使用し、更に反応帯域に存在する固定床触媒およびこの反応帯域に均一に、すなわち触媒床の上の化学的に均一な組成物を使用し、反応帯域の温度を反応帯域にわたり一定の値に保持する(この場合に反応帯域の温度は、化学反応が存在せずにこの方法を実施する場合の反応帯域に存在する触媒床の温度を意味すると理解され、この温度が反応帯域内で一定でない場合は、反応帯域の温度という語は、反応帯域に沿った触媒床の温度の数平均を意味する)アクロレインからアクリル酸への接触気相酸化の一般的な方法は、従って触媒床のアクロレイン負荷量に適用される値を触媒床1・h当たりアクロレイン150Nlの値に制限する(例えば欧州特許(E P - B)第714700号参照、使用される最大アクロレイン負荷量はアクロレイン120Nl/1・hである)。

【0008】

欧州特許(E P - B)第253409号および関連する欧州特許(E P - B)第257565号には、分子状窒素より高いモル熱容量を有する不活性希釈ガスを使用して、プロペンからアクリル酸への2工程の気相接触酸化の反応ガス出発混合物中のプロペンの分量を増加できることが記載されている。しかしながら前記の2つの刊行物においても最大の実現される触媒床のプロペン負荷量、従って

実質的に自動的にプロペン酸化工程の生成物ガス混合物をアクロレイン酸化工程に直接通過することに引き続いて生じる触媒床のアクロレイン負荷量は、反応物質（プロペンまたはアクロレイン） $140\text{Nl}/1\cdot\text{h}$ 以下である。

【0009】

欧州特許（R P - A）第2933224号においてのみアクロレイン $150\text{Nl}/1\cdot\text{h}$ より高いアクロレイン負荷量を実現することができた。しかしながらこれは、分子状窒素を完全に含まない、使用される特定の不活性希釈ガスを費やして達成された。この希釈ガスの具体的な欠点は、費用効率の理由から、分子状窒素と対照的に、そのすべての成分が連続法の間で費用のかかる方法で少なくとも部分的に気相酸化に循環しなければならない所望の生成物であることである。

【0010】

本発明の課題は、冒頭に記載したような、技術水準の高負荷の方法の欠点を有せず、アクリル酸の高い空一時収量を保証する、アクロレインをアクリル酸に接触気相酸化する方法を提供することである。

【0011】

前記課題は、アクロレインをアクリル酸に接触気相酸化する方法により解決され、この方法は、アクロレイン、分子状酸素および少なくとも1種の不活性ガスを含有し、不活性ガスの容積の少なくとも20%が分子状窒素からなり、および分子状酸素およびアクロレインを $\text{O}_2 : \text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ のモル比0.5以上で含有する反応ガス出発混合物を、高い温度で、固定床触媒の活性材料が少なくとも1種のモリブデンおよびバナジウムを含有する複合金属酸化物である固定床触媒の上を、1回の通過でアクロレイン変換率が90モル%以上であり、これと結びついたアクリル酸形成の選択率が90モル%以上であるように通過させ、

- a) 固定床触媒への反応ガス出発混合物に含まれるアクロレインの負荷量がアクロレイン $150\text{Nl}/\text{触媒床}1\cdot\text{h}$ 以上であり、
- b) 固定床触媒が2つの空間的に連続した反応帯域A、B内に配置された触媒床からなり、その際反応帯域Aの温度は $230\sim 270^\circ\text{C}$ であり、反応帯域Bの温度は $250\sim 300^\circ\text{C}$ であり、同時に反応帯域Aの温度より少なくとも $5^\circ\text{C}$ 高く



c) 反応ガス出発混合物が反応帯域A、Bを、最初にA、次いでBの時間的順序で貫流し、

d) 反応帯域Aが55～85モル%のクロレイン変換率にまで広がっていることを特徴とする。

【0012】

有利には反応帯域Aは65～80モル%のクロレイン変換率にわたる。更に反応帯域Aの温度は有利には245～260℃である。反応帯域Bの温度は反応帯域Aの温度より有利には少なくとも10℃高く、特に有利には少なくとも20℃高く、有利には265～285℃である。

【0013】

本発明の方法において触媒床のクロレイン負荷量を高く選択するほど、反応帯域Aの温度と反応帯域Bの温度の差を大きく選択する。一般には本発明の方法の場合の前記の温度差は40℃より大きくない。すなわち反応帯域Aの温度と反応帯域Bの温度の差は本発明により15℃まで、25℃まで、30℃まで、35℃まで、または40℃までであってもよい。

【0014】

そのほか本発明の方法において一回の通過に関するクロレイン変換率は92モル%以上、または94モル%以上、または96モル%以上、または98モル%以上、更にしばしば99モル%以上であってもよい。その際、所望の生成物形成の選択率は一般に92モル%以上、もしくは94モル%以上、しばしば95モル%以上、または96モル%以上、もしくは97モル%以上である。

【0015】

意外外にも前記のことは触媒床のクロレイン負荷量が150Nl/1・h以上または160Nl/1・h以上もしくは170Nl/1・h以上または175Nl/1・h以上もしくは180Nl/1・h以上の場合だけでなく、触媒床のクロレイン負荷量が185Nl/1・h以上または190Nl/1・h以上もしくは200Nl/1・h以上または210Nl/1・h以上の場合および負荷量が220Nl/1・h以上または230Nl/1・h以上もしくは240Nl/1・h以上または250Nl/1・h以上の場合にも該当する。

## 【0016】

その際、本発明により使用される不活性ガスの30容量%以上または40容量%以上または50容量%以上または60容量%以上または70容量%以上または80容量%以上または90容量%以上または95容量%以上が分子状窒素からなる場合でさえも前記の値が達成できることは驚くべきことである。

## 【0017】

有利には本発明の方法において不活性希釈ガスは $H_2$ 、 $O_2$  5～20質量%および $N_2$  70～90容量%からなる。

## 【0018】

反応ガス出発混合物は一般にこの文献に記載された成分のほかに他の成分をほとんど含有しない。

## 【0019】

250  $Nl / l \cdot h$  より高いアクロレイン負荷量の場合に、本発明の方法によって、プロパン、エタン、メタン、ブタン、ペンタン、 $CO_2$ 、 $CO$ 、水蒸気および/または希ガスのような不活性希釈ガス（不活性希釈ガスは一般に一回の通過で少なくとも5%、有利には少なくとも2%が反応する希釈ガスである）の併用が好ましい。もちろんこれらのガスはすでに少ない負荷量の場合に併用することができ、前記ガスの1種以上のみからなる不活性ガスの使用も可能である。更に本発明の方法が2つの反応帯域に存在する均一な、すなわち化学的に均一な触媒床を使用して実施することができ、著しい程度で変換率および/または選択率の損失を受けることがないことは驚くべきことである。

## 【0020】

本発明の方法においてアクロレイン負荷量は一般に600  $Nl / l \cdot h$  の値を上回らない。典型的には本発明の方法においてアクロレイン負荷量は変換率および選択率を著しく損失することなく300  $Nl / l \cdot h$  以下、しばしば250  $Nl / l \cdot h$  以下である。

## 【0021】

本発明の方法において、作業圧力は常圧より低くても（例えば0.5バールまで）常圧より高くてもよい。典型的には作業圧力は1～5バール、しばしば1～

3 パールである。一般に反応圧力は100パールを上回らない。

【0022】

本発明により、反応ガス出発混合物中の $O_2$  : アクロレインのモル比は0.5以上である。しばしばこの値は1以上の値である。一般にはこの比は3以下である。本発明により反応ガス出発混合物中の $O_2$  : アクロレインのモル比は1~2もしくは1~1.5である。

【0023】

本発明の方法の範囲で必要な分子状酸素の供給源として空気および分子状窒素を減少した空気（例えば $O_2$  : 90容量%以上、 $N_2$  : 10容量%以下）が該当する。

【0024】

本発明により、反応ガス出発混合物中のアクロレインの量は、例えば3~15容量%、しばしば4~10容量%もしくは5~8容量%（それぞれ全容積に対して）の値であつてもよい。

【0025】

本発明の方法は、しばしば1 : (0.5もしくは1~3) : (0~20) : (3~30)、有利には1 : (1~3) : (0.5~10) : (7~8)のアクロレイン : 酸素 : 水蒸気 : 不活性ガスの容量比(N1)で実施する。

【0026】

本発明の方法において、一般にプロペンの接触気相酸化により製造されたアクロレインを使用する。一般にこのプロペン酸化のアクロレインを含有する反応ガスを中間精製せずに使用し、この理由から本発明の反応ガス出発混合物は少量の、例えば未反応のプロペンまたはプロペン酸化の副生成物を含有することがある。その際一般にプロペン酸化の生成物ガス混合物になおアクロレイン酸化に必要な酸素を添加しなければならない。

【0027】

本発明の方法に先行するプロペンからアクロレインへの接触気相酸化を、有利には本発明の方法と同様に実施し、プロペン、分子状酸素および少なくとも1種の不活性ガスを含有し、不活性ガスの少なくとも20容量%が分子状窒素からな

り、分子状酸素およびプロペンを $O_2 : C_3H_6$ のモル比1以上で含有する反応ガス出発混合物を、高めた温度で、固定床触媒の活性材料が少なくとも1種のモリブデンおよび／またはタングステンおよびビスマス、テルル、アンチモン、スズおよび／または銅を含有する複合金属酸化物である固定床触媒上を、一回の通過でプロペン変換率が90モル%以上であり、これに伴って生じるアクロレイン形成およびアクリル酸副生成物形成の選択率が90モル%以上であるように通過させ、その際

- a) 固定床触媒への反応ガス出発混合物に含まれるプロペンの負荷量が触媒床1・h当たりプロペン160Nl以上であり、
- b) 固定床触媒が2つの空間的に連続する反応帯域A'、B'に配置された触媒床からなり、その際反応帯域A'の温度が300～330℃であり、反応帯域B'の温度が300～365℃であり、同時に反応帯域A'の温度より少なくとも5℃高く、
- c) 反応ガス出発混合物が反応帯域A'、B'を最初にA'、引き続きB'の時間的順序で貫流し、かつ
- d) 反応帯域A'が40～80モル%のプロペン変換率にまで広がっている。

#### 【0028】

前記の気相接触プロペン酸化のための触媒として、特に欧州特許(E P-A)第15565号、欧州特許(E P-A)第575897号、ドイツ特許(D E-A)第19746210号およびドイツ特許(D E-A)第19855913号に記載の触媒が該当する。

#### 【0029】

本発明による気相接触アクロレイン酸化のための固定床触媒として、活性材料が少なくとも1種のMoおよびVを含有する複合金属酸化物であるすべての触媒が該当する。適当な複合金属酸化物触媒は、例えば米国特許(U S-A)第3775474号、米国特許(U S-A)第3954855号、米国特許(U S-A)第3893951号および米国特許(U S-A)第4339355号に記載される。更に欧州特許(E P-A)第427508号、ドイツ特許(D E-A)第290671号、ドイツ特許(D E-C)第3151805号、ドイツ特許(D

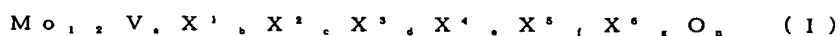
E-A) 第2626887号、ドイツ特許(D E-A) 第4302991号、欧州特許(E P-A) 第700893号、欧州特許(E P-A) 第714700号およびドイツ特許(D E-A) 第19736105号に記載の複合金属酸化物材料が特に適している。

#### 【0030】

これらの組成物において欧州特許(E P-A) 第714700号およびドイツ特許(D E-A) 第19736105号の例示的構成が特に有利である。

#### 【0031】

本発明による適当な多数の複合金属酸化物材料は、一般式 I



(式中、

$X^1$  は W、Nb、Ta、Cr および／または Ce であり、

$X^2$  は Cu、Ni、Co、Fe、Mn および／または Zn であり、

$X^3$  は Sb および／または Bi であり、

$X^4$  は 1 種以上のアルカリ金属であり、

$X^5$  は 1 種以上のアルカリ土類金属であり、

$X^6$  は Si、Al、Ti および／または Zr であり、

a は 1～6 であり、

b は 0.2～4 であり、

c は 0.5～18 であり、

d は 0～40 であり、

e は 0～2 であり、

f は 0～4 であり、

g は 0～40 であり、かつ

n は式 I 中の酸素以外の元素の原子価および頻度数により決定される数である)

により表すことができる。

#### 【0032】

活性複合金属酸化物 I の有利な実施態様は、一般式 I の変数が以下の意味を表すものである：

$X^1$  はW、Nbおよび／またはCrであり、

$X^2$  はCu、Ni、Coおよび／またはFeであり、

$X^3$  はSbであり、

$X^4$  はNaおよび／またはKであり、

$X^5$  はCa、Srおよび／またはBaであり、

$X^6$  はSi、Alおよび／またはTiであり、

a は2～5であり、

b は0.5～2であり、

c は0.5～3であり、

d は0～2であり、

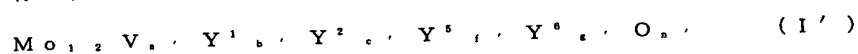
e は0～0.2であり、

f は0～1であり、かつ

n は式I中の酸素以外の元素の原子価および頻度数により決定される数である。

#### 【0033】

特に有利な複合金属酸化物Iは、一般式I'：



(式中、

$Y^1$  はWおよび／またはNbであり、

$Y^2$  はCuおよび／またはNiであり、

$Y^5$  はCaおよび／またはSrであり、

$Y^6$  はSiおよび／またはAlであり、

a' は2～4であり、

b' は1～1.5であり、

c' は1～3であり、

f' は0～0.5であり、

g' は0～8であり、

n' は式I'の酸素以外の元素の原子価および頻度数により決定される数である

)で表される複合金属酸化物である。

#### 【0034】

本発明により適当な複合金属酸化物活性材料 ( I ) は公知の方法により得られ、例えばドイツ特許 ( D E - A ) 第 4 3 3 5 9 7 3 号または欧州特許 ( E P - A ) 第 7 1 4 7 0 0 号に記載されている。

【 0 0 3 5 】

本発明により適当な複合金属酸化物活性材料、特に一般式 I の材料は、原則的に簡単なやり方で、適当な元素成分の供給源から、化学量に相当する組成を有するきわめて緊密な、有利には微細に分散した乾燥配合物を製造し、前記乾燥配合物を 3 5 0 ~ 6 0 0 ℃ の温度で焼成することにより製造することができる。焼成は不活性ガス下または酸化雰囲気下、例えば空気 ( 不活性ガスと酸素の混合物 ) 中でまたは還元雰囲気 ( 例えば不活性ガスと  $H_2$ 、 $NH_3$ 、 $CO$ 、メタンおよび / またはアクロレイン還元ガスの混合物または前記還元ガス自体 ) 下で実施することができる。焼成の時間は数分から数時間であってもよく、一般に温度とともに減少する。複合金属酸化物活性材料 I の元素成分の適当な供給源は、すでに酸化物である化合物および / または少なくとも酸素の存在で加熱により酸化物に変換できる化合物である。

【 0 0 3 6 】

複合金属酸化物材料 I を製造するための出発化合物の緊密な混合は乾燥した形でまたは湿った形で行うことができる。乾燥した形で行う場合は、出発化合物を有利には微細に分散した粉末の形で使用し、混合および圧縮後、焼成する。しかしながら有利には緊密な混合を湿った形で行う。

【 0 0 3 7 】

一般に出発化合物を水溶液および / または水性懸濁液の形で互いに混合する。出発物質として元素成分の溶解した供給源だけを使用する場合は、前記混合工程で特に緊密な乾燥配合物が得られる。有利には溶剤として水を使用する。得られた水性材料を引き続き乾燥し、乾燥工程を有利には 1 0 0 ~ 1 5 0 ℃ の出口温度で水性混合物を噴霧乾燥することにより実施する。

【 0 0 3 8 】

本発明による適当な複合金属酸化物材料、特に一般式 I の材料は、本発明の方法に粉末の形でおよび特別な触媒形状に成形後に使用することができ、成形は最

終焼成の前または後に実施することができる。例えば活性材料またはその未焼成前駆物質のための粉末の形から圧縮して所望の触媒形状を生じることにより（例えばペレット化または押し出しにより）中実触媒を製造することができ、必要によりグラファイトまたは潤滑剤としてステアリン酸のような助剤および／または成形助剤およびガラス微細繊維、アスベスト、炭化珪素またはチタン酸カリウムのような強化剤を添加することができる。中実触媒の適当な形状は、例えば中実シリンダーまたは外径および長さ2～10mmを有する中空シリンダーである。中空シリンダーの場合に、1～3mmの壁厚が有利である。中実触媒はもちろん球の形状を有してもよく、球直径が2～10mmであることが可能である。

#### 【0039】

粉末の活性材料またはその粉末、まだ焼成されていない前駆物質を、予備成形した不活性触媒担体に塗布することによりもちろん成形することができる。シェル触媒を製造するための担体の被覆は、一般に、ドイツ特許（DE-A）第2909671号、欧州特許（EP-A）第293859号または欧州特許（EP-A）第714700号に記載されるように、適当な回転可能な容器中で実施する。

#### 【0040】

有利には担体の被覆のために、塗布すべき粉末の材料を湿らせ、塗布後、例えば熱い空気により再び乾燥する。担体に塗布される粉末材料の層厚は、有利には10～1000μm、有利には50～500μm、特に有利には150～250μmであるように選択する。

#### 【0041】

担体材料として、一般の多孔質または非孔質のアルミナ、シリカ、二酸化トリウム、二酸化ジルコニウム、炭化珪素または珪酸マグネシウムまたは珪酸アルミニウムのような珪酸塩を使用することができる。担体は規則的な形または不規則の形を有してもよく、規則的な形および十分な表面粗さを有する担体、例えば球または中空シリンダーが有利である。粗い表面を有し、直径が1～8mm、有利には4～5mmである実質的に非孔質の球状ステアタイト担体の使用が有利である。しかしながら担体として、長さが2～10mmであり、外径が4～10mm



であるシリンダーの使用も適している。担体として本発明により適当なリングを使用する場合に、壁厚は更に一般に1～4mmである。本発明により有利に使用されるリング状の担体は長さ3～6mm、外径4～8mmおよび壁厚1～2mmを有する。リング寸法7mm×3mm×4mm（外径×長さ×内径）が本発明により担体として特に適している。担体表面に塗布される触媒活性酸化物材料の微細性はもちろん所望の被覆の厚さに適合する（EP-A714700号を参照）。

# 【0042】

本発明により使用される有利な複合金属酸化物活性材料は、更に一般式(1)：



で表される材料であり、

式中、

Dは $Mo_{1-x}V_x \cdot Z^1_{1-y}Z^2_y \cdot Z^3_{1-z}Z^4_z \cdot Z^5_{1-w}Z^6_w \cdot O_{1-u}$ であり、

Eは $Z^7_{1-v}Cu_v \cdot H_{1-f}O_{1-g}$ であり、

$Z^1$ はW、Nb、Ta、Crおよび／またはCeであり、

$Z^2$ はCu、Ni、Co、Fe、Mnおよび／またはZnであり、

$Z^3$ はSbおよび／またはBiであり、

$Z^4$ はLi、Na、K、Rb、Csおよび／またはHであり、

$Z^5$ はMg、Co、Srおよび／またはBaであり、

$Z^6$ はSi、Al、Tiおよび／またはZrであり、

$Z^7$ はMo、W、V、Nbおよび／またはTaであり、

aは1～8であり、

bは0.2～5であり、

cは0～23であり、

dは0～50であり、

eは0～2であり、

fは0～5であり、

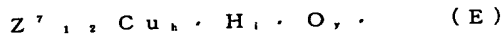
gは0～50であり、

$h''$  は4～30であり、

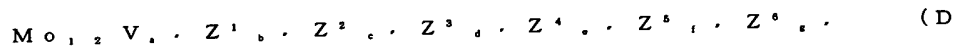
$i''$  は0～20であり、および

$x''$  ,  $y''$  は式I I中の酸素以外の元素の原子価および頻度数により決定される数であり、および

$p$  ,  $q$  は0以外の数であり、その比  $p/q$  は160:1～1:1であり、この材料は、複合金属酸化物(E) :



を微細に分散した形で別に予め形成し(出発材料1)、引き続き予め形成した固体の出発材料1を、元素Mo、V、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、 $Z^5$  および  $Z^6$  を化学量論D :



で含有する前記元素の供給源の水溶液、水性懸濁液または微細に分散した乾燥混合物(出発材料2)に、所望の量比  $p:q$  で導入し、生じる水性混合物を乾燥し、得られた乾燥した前駆材料を、乾燥の前または後に250～600℃の温度で所望の触媒の形状に焼成することにより得られる。

#### 【0043】

有利な複合金属酸化物材料I Iは、予備成形した固体の出発材料1の水性出発材料2への導入を70℃以下の温度で行う材料である。複合金属酸化物材料I Iを含有する触媒の製造の詳細な説明は、例えば欧州特許(E P-A)第668104号、ドイツ特許(D E-A)第19736105号およびドイツ特許(D E-A)第19528646号に記載されている。

#### 【0044】

複合金属酸化物材料I Iを含有する触媒の形状に関して、複合金属酸化物材料I Iを含有する触媒に関してなされた説明が適用できる。

#### 【0045】

本発明の方法は、技術的に有利な方法で2帯域管束反応器で実施する。本発明により使用することができる2帯域管束反応器の有利な変法はドイツ特許(D E-A)第280765号に記載されている。しかしながらドイツ特許(D E-A

）第2513405号、米国特許（U S - A）第3147084号、ドイツ特許（D E - A）第2201528号およびドイツ特許（D E - A）第290582号に記載される2帯域管束反応器も本発明の方法を実施するために適している。

【 0 0 4 6 】

これは、簡単な方法で、本発明により使用される固定床触媒が管束反応器の金属管に存在し、2つの加熱媒体、一般に塩浴融物が実質的に互いに空間的に分かれて金属管の周りを通過することを表す。それぞれの塩浴が広がる管部分は本発明により反応帯域を表す。

【 0 0 4 7 】

これは、簡単な方法で、塩浴Aが、アクロレインの酸化反応（一回の通過で）が55～85モル%の変換率を達成するまで行われる管の部分（反応帯域A）の周りを流動し、塩浴Bが引き続くアクロレインの酸化反応（一回の通過で）が少なくとも90モル%の変換率を達成するまで行われる管の部分（反応帯域B）の周りを流動することを表す（必要により個々の温度に保持される別の反応帯域を、本発明により使用される反応帯域A、Bに続けることもできる）。

【 0 0 4 8 】

本発明の方法が別の反応帯域を有していない、すなわち塩浴Bが、有利には引き続くアクロレインの酸化反応（一回の通過で）が92モル%、または94モル%または96モル%または98モル%およびしばしば99モル%以上の変換率まで行われる管の部分の周りを流動する場合が技術的に有利である。

【 0 0 4 9 】

一般に反応帯域Bの開始位置は反応帯域Aの最大ホットスポットの後方である。反応帯域Bの最大ホットスポットの温度は一般に反応帯域Aの最大ホットスポットの温度より低い。

【 0 0 5 0 】

本発明により、2つの塩浴A、Bは、反応管を貫流する反応混合物の流動方向に対して同じ方向の流動または反対の方向の流動で反応管を包囲する空間を通過して流れる。もちろん本発明により反応帯域Aで同じ方向の流れおよび反応帯域Bで反対の方向の流れ（または向きを変えて）を使用することもできる。

## 【0051】

それぞれの反応帯域内部の前記のすべての配置において、反応管に平行である塩熔融物の流動に横断する流れを重ねることももちろん可能であり、個々の反応帯域は欧州特許（EP-A）第700714号または欧州特許（EP-A）第700893号に記載の管束反応器に相当し、全体として熱交換媒体の曲がりくねった流れが接触管束を通過する縦方向の部分を生じる。

## 【0052】

有利には反応ガス出発混合物は触媒床に供給する前に反応温度に予熱する。

## 【0053】

前記の管束反応器において、接触管は一般にフェライト系鋼からなり、典型的には1～3mmの壁厚を有する。その内径は一般に20～30mm、しばしば22～26mmである。管束容器に収容される接触管の数が少なくとも5000、有利には少なくとも10000である場合が技術的に有利である。反応容器に収容される接触管の数はしばしば15000～30000である、40000より多い接触管を有する管束反応器は排除される傾向がある。容器の内側に接触管は一般に均一に分配され、この分配は、有利には互いに最も近い接触管の中心の内部軸間の距離（接触管距離）が35～45mmであるように選択される。

## 【0054】

特に適した熱交換媒体は液体の加熱媒体である。硝酸カリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウムおよび／または硝酸ナトリウムのような塩熔融物、またはナトリウム、水銀または種々の金属の合金のような低い融点を有する金属の使用が特に有利である。

## 【0055】

2帯域管束反応器中の流れの前記のすべての配置において、熱交換媒体の2つの必要な循環内部の流動速度は、一般に熱交換媒体の温度が反応帯域への入口から反応帯域の外側の出口に向かって0～15℃だけ高くなる、すなわち本発明により前記の $\Delta T$ が1～10℃または2～8℃または3～6℃であるように選択する。

## 【0056】

熱交換媒体が反応帯域Aに導入する温度は、本発明により、一般に230～270℃である。熱交換媒体が反応帯域Bに導入する温度は、本発明により、一方では一般に250～300℃であり、他方では同時に反応帯域Aに導入する熱交換媒体の温度より少なくとも5℃高い。

【0057】

有利には熱交換媒体が反応帯域Bに導入する温度は、反応帯域Aに導入する熱交換媒体の温度より少なくとも10℃または少なくとも20℃高い。本発明により、反応帯域AおよびBの導入温度の差は、従って15℃まで、25℃まで、30℃まで、35℃まで、または40℃までである。しかしながら前記温度は一般に50℃より高くない。本発明の方法での触媒床の選択されたアクロレイン負荷量が高いほど、熱交換媒体が反応帯域Aに導入する温度と熱交換媒体が反応帯域Bに導入する温度の差が大きい。有利には反応帯域Aの導入温度は245～260℃であり、反応帯域Bの導入温度は265～285℃である。

【0058】

本発明の方法において、2つの反応帯域A、Bはもちろん互いに空間的に分かれた管束反応器中に実現することができる。必要により熱交換器が2つの反応帯域A、Bの間に取り付けられていてもよい。2つの反応帯域A、Bはもちろん流動床として形成することができる。

【0059】

更に本発明の方法において、反応ガス混合物の流動方向で容積にもとづく活性が連続的に、突然にまたは段階的に増加する（これは、例えば不活性材料で希釈することによりまたは複合金属酸化物の多様な活性により達成することができる）触媒床を使用することが可能である。

【0060】

前記の2帯域工程に関して、欧州特許（EP-A）第293224号および欧州特許（EP-B）第257565号で勧められる不活性希釈ガス（例えばプロパンのみまたはメタンのみ等）を使用することが可能である。後者は、必要により、反応ガス混合物の流動方向で減少する容積にもとづく触媒床活性と組み合わせることができる。

## 【 0 0 6 1 】

本発明の方法を実施するために、特に、ドイツ特許 ( D E - B ) 第 2 2 0 1 5 2 8 号に記載され、かつ必要により冷たい反応ガス出発混合物または冷たい循環ガスを加熱するために、反応帯域 B の比較的熱い熱交換媒体の一部を反応帯域 A に方向転換する可能性を含む、2 帯域管束反応器の種類を使用することが可能であることをここで、もう一度指摘する。

## 【 0 0 6 2 】

本発明の方法は、特に連続法に適している。一回の通過で所望の生成物形成の高い空一時収量を可能にし、同時に所望の生成物形成の選択率を著しく損なうことがないことは驚くべきである。それどころか一般に所望の生成物形成の選択率は増加する。後者は、おそらく、より高いアクロレイン変換率の範囲に存在するより高い温度により、本発明の方法は固定床触媒への生じるアクリル酸の再吸着が少ないという事実による。

## 【 0 0 6 3 】

本発明の方法の触媒の寿命が、触媒の反応体の極端な負荷にもかかわらず、完全に満足できることを記載すべきである。

## 【 0 0 6 4 】

本発明の方法において、純粋なアクリル酸は得られないが、その代わりに自体公知の方法で ( 例えば精留および / または結晶化により ) 二次成分からアクリル酸を分離することができる混合物が得られる。使用されるおよび / または反応の経過中に形成される未反応のアクロレイン、プロペンおよび不活性希釈ガスを気相酸化に返送することができる。プロペンから出発する 2 工程の気相酸化において、有利には第一酸化工程で返送を行う。本発明の 2 帯域工程は、もちろん必要により、従来のプロペン負荷の場合に使用することができる。

## 【 0 0 6 5 】

更に、他に記載されない限り、変換率、選択率および滞留時間はこの明細書では以下のように定義する。

## 【 0 0 6 6 】

## 【 数 1 】

$$\text{アクロレインの変換率 } \eta_A (\%) = \frac{\text{変換したアクロレインのモル数}}{\text{使用したアクロレインのモル数}} \times 100$$

$$\text{アクリル酸形成の選択率 } \beta_A (\%) = \frac{\text{アクリル酸に変換したアクロレインのモル数}}{\text{変換したアクロレインのモル数}} \times 100$$

$$\text{滞留時間 (秒)} = \frac{\text{触媒を充填した反応器の空容積 (l)}}{\text{反応ガス出発混合物の処理量 (l/h)}} \times 3600$$

【 0 0 6 7 】

## 実施例

## a) 触媒の製造

1. 触媒活性酸化物材料  $\text{Mo}_1, \text{V}, \text{W}, \text{Cu}_2, \text{O}_2$  の製造

酢酸銅 (I I) 一水和物 190 g を水 2700 g に溶解し、溶液 I を生じた。セモリブデン酸アンモニウム四水和物 860 g、メタバナジン酸アンモニウム 143 g およびパラタングステン酸アンモニウム七水和物 126 g を、95℃で水 5500 g に順次溶解し、溶液 I I を得た。引き続き溶液 I を同時に溶液 I I に入れて攪拌し、その後 25 質量% 水性アンモニア溶液を十分な量で添加し、再び溶液を形成した。これを出口温度 110℃で噴霧乾燥した。生じる噴霧乾燥した粉末を、形式 ZS1-80 のニーダー (Werner and Pfleiderer 社) を使用して粉末 1 kg 当たり 0.25 kg の 30 質量% 水性酢酸溶液と混合し、引き続き乾燥炉内で 110℃で 10 時間乾燥した。

【 0 0 6 8 】

こうして得られた触媒前駆物質 700 g を、回転管状炉 (長さ 50 cm、内径 12 cm) 中で空気/窒素混合物 [ (N<sub>2</sub> 200 l / 空気 15 l) / h ] 中で焼成した。焼成中に、混合した材料を、最初に、1 時間かけて室温 (約 25℃) から 325℃に連続的に加熱した。引き続き 4 時間温度を維持した。その後 15 分かけて 400℃に加熱し、この温度を 1 時間維持し、これに続いて室温に冷却した。

## 【0069】

焼成した触媒活性材料を粉碎し、微細に分散した粉末を生じ、この粉末粒子の50%がメッシュ幅1~10 $\mu$ mのふるいを通過し、50 $\mu$ mより大きい最大直径を有する粒子部分が1%未満であった。

## 【0070】

## b) シェル触媒の製造

リング状担体28kg(外径7mm、長さ3mm、内径4mm、EP-B714700による45 $\mu$ mの表面粗さRzおよび担体の容積に対して1容量%未満の全細孔容積を有するステアタイト、製造者、Caramtec DE)を、2001塗料槽(傾斜角度90°、Loedige社DEのHicoater)に導入した。引き続き塗料槽を16rpmで回転させた。H<sub>2</sub>O75質量%およびグリセリン25質量%からなる水性溶液2000gを、ノズルを介して25分かけて担体に噴霧した。同時にa)からの触媒活性酸化物粉末7kgを、連続的に、同じ時間で、振動コンベアーを介して噴霧ノズルの噴霧円錐の外側に供給した。被覆中に、供給される粉末は、担体の表面に完全に吸収され、微細に分散した活性酸化物材料の凝結は認められなかった。粉末および水溶液の添加が終了した後、110℃で熱い空気を、塗料槽に、20分間で2rpmの速度で吹き込んだ。引き続き固定床(トレイオープン)中、空気中で、250℃で更に2時間乾燥した。活性酸化物材料の含量が全材料に対して20質量%であるリング状のシェル触媒が得られた。被覆の厚さは担体表面および異なる担体表面上で230 $\pm$ 25 $\mu$ mであった。

## 【0071】

## c) アクロレインからアクリル酸への接触気相酸化

## 1. 反応管への供給

外径30mm、壁厚2mm、内径26mmおよび長さ439cmを有し、反応管内の温度を測定できる熱電対を収容するために反応管の中央に配置された熱電対管(外径4mm)を有するV2Aステンレス鋼反応管に、底部から上に向かって触媒支持棚(長さ44cm)上に、最初に粗い表面を有するステアタイト球(直径4~5mm、反応ガス出発混合物を加熱するための不活性材料)を、長さ3



0 c m にわたり供給し、引き続き a ) で製造したシェル触媒リングを長さ 3 0 0 c m にわたり供給し、引き続く床として長さ 3 0 c m にわたり前記ステアタイト球の供給が終了した。接触管の残りの 3 5 c m は空白で放置した。

## 【 0 0 7 2 】

固体を供給した反応管の部分、12個のシリンダー状の管の周りに射出成形された、それぞれ長さ 3 0 c m のアルミニウムブロックを使用して温度調節した（窒素が泡立った塩浴により加熱した相当する反応管を使用する比較試験はアルミニウムブロックによる温度調節が塩浴による同時温度調節が可能であることを示した）。流動方向の最初の6個のアルミニウムブロックは反応帯域 A を規定し、残りの6個のアルミニウムブロックは反応帯域 B を規定する。固体を含まない反応管の端部は加圧下で存在する水蒸気により 2 2 0 ℃ に維持した。

## 【 0 0 7 3 】

前記の反応管に、連続的に以下の組成の反応ガス出発混合物を供給し、その際負荷量および反応管の温度調節を変動した。

## 【 0 0 7 4 】

アクロレイン      5.5 容量%、  
プロペン          0.3 容量%、  
分子状酸素        6.0 容量%、  
C O                0.4 容量%、  
C O<sub>2</sub>              0.8 容量%、  
水                  9.0 容量%および  
分子状窒素 78.0 容量%。

## 【 0 0 7 5 】

ガスクロマトグラフィー分析のために反応管出口で生成物ガス混合物から小さい試料を取り出した。分析位置は同様に反応管 A の端部に存在した。

## 【 0 0 7 6 】

選択したアクロレイン負荷量および選択したアルミニウム温度調節に依存して得られた結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 7 7 】

$T_A$  は反応帯域 A 中のアルミニウムブロックの温度であり、 $T_B$  は反応帯域 B 中のアルミニウムブロックの温度である。

## 【0078】

$U_{A,A}$  は反応帯域 A の端部のアクロレイン変換率であり、 $U_{A,E}$  は反応管出口のアクロレイン変換率である。 $S_{A,E}$  は反応管出口のアクリル酸形成の選択率であり、 $RZA_A$  は反応管出口のアクリル酸の空一時収量である。

## 【0079】

最後に実施例に使用される触媒床の代わりに DE-A 19736105 号の例 3 による相当する床を使用できることを記載する。

## 【0080】

## 【表 1】

表 1

アクロレイン負荷量 [Nlアクロレイン/l・h]	T <sub>A</sub> [°C]	T <sub>B</sub> [°C]	U <sub>AA</sub> (%)	U <sub>AB</sub> (%)	B <sub>AB</sub> (%)	HZA <sub>A</sub> (g/l・h)
87	255	255	91.5	99.2	95.7	265
113	262	262	91.7	99.3	95.3	345
150	267	267	93.2	99.3	95.0	452
150	254	271	76.1	99.3	95.8	457
171	255	276	73.2	99.3	95.7	523

【 0 0 8 1 】

アクロレイン負荷量がアクロレイン 175 N l / l ・ h より多く増加する場合は、表 2 による結果が得られる。

【 0 0 8 2 】

【 表 2 】

表 2

アクロレイン食油量 [N1アクロレイン/1・h]	$T_A$ [°C]	$T_B$ [°C]	$U_{AB}$ (%)	$U_{AB}$ (%)	$B_{AB}$ (%)	$R2A_A$ (g/1・h)
190	257	281	78.2	99.3	95.7	579
210	257	286	71.7	99.3	95.6	640

## 【 国 際 調 査 報 告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.  
PCT/EP 00/01693

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07C51/25 C07C57/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
2. FIELD OF THE INVENTION Minimum documentation required (classification system followed by classification symbol)		
IPC 7 C07C		
Documentation searched other than national documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data bases consulted during the international search (name of data base and, where pertinent, search terms used)		
MPI Data, PAJ		
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Origin of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim 1b
A	EP 0 534 294 A (BASF) 31 March 1993 (1993-03-31) the whole document	1
A	DE 44 31 949 A (BASF) 18 March 1995 (1995-03-16) page 3, line 48 - page 4, line 39; examples	1
A	EP 0 253 400 A (UNION CARBIDE) 20 January 1988 (1988-01-20) cited in the application claims; examples	1
A	EP 0 293 224 A (NIPPON SHOKUBAI) 30 November 1988 (1988-11-30) cited in the application claims; examples	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box 3. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Denotes categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "C" current state of the art published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claims or which is cited by another filing date "O" document referring to a patent document, law, regulation or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" new document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to underline the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other cited documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "W" document, newspaper or the same patent family		
Date of the actual completion of the international search:		Date of mailing of the international search report:
21 June 2000		30/06/2000
Name and mailing address of the ISA: European Patent Office, P.O. Box 1600, 6000 Luxembourg Tel. (41) 35 560-0000, Fax 31 521 494 14 Fax (41) 350 340-3414		Authorized officer: Wright, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) July 2000

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Inventor:   
 PCT/EP 02/01633

Cited documents considered to be relevant		
Category *	Number of document, with indication, where appropriate, of its relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 25 13 405 A (BASF) 14 October 1976 (1976-10-14) cited in the application page 5, line 1 - page 9, line 7	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family structure

Inventor and Application No.

PCT/EP 00/01633

Parent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
EP 534294 A	31-03-1993	DE 4132283 A	01-04-1993
		DE 5920770 B	30-01-1997
		ES 2094852 T	01-02-1997
		JP 5229984 A	07-09-1993
		US 5264625 A	23-11-1993
DE 4431949 A	16-03-1995	CA 2157832 A	09-03-1996
		CA 1138570 A	25-12-1996
		CZ 9502294 A	13-03-1996
		DE 5850135 B	05-03-1998
		EP 0700893 A	13-03-1996
		ES 2112591 T	01-04-1998
		JP 8082154 A	09-04-1986
		US 5739391 A	14-04-1998
EP 253409 A	20-01-1988	AT 69098 T	15-12-1981
		BE 49273 A	16-09-1991
		CA 1299193 A	21-04-1992
		CS 8705443 A	13-12-1989
		DE 3774782 A	09-01-1992
		ES 2026495 T	18-08-1999
		GR 3903796 T	18-03-1993
		GR 3930991 T	31-12-1993
		JP 2518942 B	31-07-1998
		JP 63093747 A	25-04-1988
		MX 169144 B	23-06-1993
		US 5198878 A	30-03-1993
EP 293224 A	30-11-1988	AU 606160 B	91-01-1993
		AU 1678388 A	01-12-1988
		CM 1030228 A,B	11-01-1989
		DE 1874209 A	09-10-1992
		DE 3874209 T	15-04-1993
		JP 1063543 A	09-03-1989
		JP 1957265 C	10-08-1995
		JP 6086399 B	02-11-1994
		KR 9210470 B	28-11-1992
DE 2513405 A	14-10-1976	US 5218146 A	08-06-1993
		KOME	

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J	23/88	B 0 1 J	23/88 Z
C 0 7 C	57/055	C 0 7 C	57/055 A
// C 0 7 B	61/00 3 0 0	C 0 7 B	61/00 3 0 0
(72) 発明者	アンドレアス テンテン		
	ドイツ連邦共和国 マイカンマー シラー		
	シュトラッセ 4		
(72) 発明者	ウルリッヒ ハモン		
	ドイツ連邦共和国 マンハイム ニーチェ		
	シュトラッセ 30		
F ターム (参考)	4G069 AA03 AA08 BB06A BB06B		
	BC03A BC31A BC31B BC43A		
	BC54A BC54B BC55A BC56A		
	BC58A BC59A BC59B BC60A		
	BC60B BD05A CB17 DA06		
	EA02Y FA02 FB24 FB63		
	4G070 AA01 AB04 BA01 BA08 BB02		
	BB06 CA01 CB17 CC01 CC06		
	CC11 CC12 CC20 DA21		
	4H006 AA02 AB46 AB84 AC46 BA02		
	BA03 BA04 BA05 BA07 BA08		
	BA09 BA10 BA12 BA13 BA14		
	BA16 BA19 BA20 BA21 BA30		
	BA33 BA81 BA82 BC10 BC18		
	BC31 BC32 BD10 BD21 BD81		
	BE30 BS10		
	4H039 CA65 CC30		